

PREPARATION OF ALUMINA WITH LOW CONTENT OF RADIOACTIVE ELEMENT

Patent number: JP56164013
Publication date: 1981-12-16
Inventor: SHIODA SHIGEAKI; MATSUKI TSUTOMU; KAZAMA SOUICHI; SAKAMOTO AKIRA; HIRAYANAGI KOUTAROU
Applicant: SHOWA KEIKINZOKU KK
Classification:
- **international:** C01F7/02
- **european:**
Application number: JP19800067910 19800523
Priority number(s): JP19800067910 19800523

Abstract of JP56164013

PURPOSE: To obtain alumina suitable for using in a semiconductor memory apparatus, by pulverizing a calcined alumina consisting of substantially an alpha-crystal, and washing the pulverized crystal with a dilute mineral acid solution. **CONSTITUTION:** Calcined alpha-alumina must be finely pulverized in order to elute uranium and thorium in a solution of a mineral acid, e.g. nitric acid, by the treatment with the mineral acid solution. After the treatment, the alumina is separated from the mineral acid solution by the solid-liquid separation. The nitric acid is most effective as the mineral acid, and followed by sulfuric acid. Hydrochloric acid has a little effect. The concentration of the mineral acid is preferably about 0.5-0.1N. The resultant separated alumina is then washed fully with water and dried.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

水準に低下させる技術は現在のところ知られていない。本発明者はパッケージの主成分であるアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量をアルミナ製造の過程でその原料中の含有量よりも格段に低下させ、半導体メモリ装置のパッケージ材に適したアルミナを製造することを目的として研究を行なつた。ところで、アルファ線の測定は放射線束が少ないので、これを正確に行なうことはなかなか困難で特に 0.1 カウント/ $hr \cdot cm^2$ 以下の低値域になると非常に困難であり、信頼できる測定装置は未だ開発されていない。

したがつて、半導体メモリ装置のパッケージ用アルミナの製法を開発するに當つて、先ずアルファ線を定量的に把握する方法を定める必要があつた。この点に関し、アルミナ中に含まれる放射性元素はウラン(U)及びトリウム(Th)である。ウラン(U)はウラン又はアクチニウム崩壊系列に従つて、またトリウム(Th)はトリウム崩壊系列に従つて崩壊し、最終的には安定な始になる。その崩壊過程において、1原子のU²³⁸は8個のアルフ

(3)

ppm以下好ましくは約0.1 ppm以下まで低下させるとソフトエラーを防止できるとの発想のもとに極低ウラン・トリウム含有アルミナ製法の研究を行なつたものである。

本発明の目的は半導体メモリ装置内で用いるのに適した、極低放射性元素含有量のアルミナを製造する方法を提供することにある。

本発明に係る方法は、実質的にアルファ晶よりなる焼成アルミナを粉碎し、希薄な鉛酸液中で洗浄することを特徴とする。

以下、本発明を工程順に説明する。

工業的にアルミナを製造するにはポーキサイトを原料としてバイヤー法により後述する処理を施している。バイヤー法の原料のポーキサイトは产地、鉱区によつて多少異なるが、わが国で用いられているものは3ないし5 ppmのウラン及び5~10 ppmのトリウムを含有している。このようなポーキサイトを苛性ソーダ液に溶解し、不溶解分(赤泥)を沈殿させた時大半のウラン及びトリウムは不溶性赤泥とともに沈殿するが、一部はアル

ミン粒子を、また1原子のU²³⁵は7個のアルファ線粒子を、トリウム(Th²³²)は6個のアルファ線粒子を放射することは、それぞれの崩壊系列により定まつてゐる。この他、ウラン、トリウムの核分裂から生ずる放射性元素のラジウム(Ra)、プロトアクチニウム(Pa)、アクチニウム(Act)等があるが、これらはその成因からみて本発明による含有量低減の対象外である。従つて、アルミナのアルファ線を測定しなくとも、ウラン又はトリウムを化学的に分析すれば、ウラン又はトリウムのアルミナ中の含有原子数からアルファ線粒子の放射個数を計算することができる。なお、ウラン又はトリウムの化学的分析精度は、中性子放射化分析によると、 $10^{-8} \sim 10^{-10} g$ まで、またウランは螢光分光分析によると $10^{-5} \sim 10^{-10} g$ 程度までの十分に高い精度を有するものである。以上のような分析事情に基づいて、本発明者は現状のアルミナ中の0.5~1.0 ppm程度のウラン及び0.025~0.05 ppm程度のトリウム含有量に対し、ウランおよびトリウムの合計含有量で約0.2

(4)

ミン酸ソーダ溶液中に移行する。このようアルミン酸ソーダ溶液から加水分解により析出させた水酸化アルミニウムは約0.4 ppmのウラン及び約0.02 ppmのトリウムを含有している。かかる水酸化アルミニウムを1200°C以上、好ましくは1250~1500°Cに焼成するとアルファ晶の割合が99%以上の実質的にアルファ晶からなる焼成アルミナが得られる。このアルミナ中にはウラン約0.6 ppm、トリウム約0.03 ppmが含有されている。

本発明によると上記実質的にアルファ晶からなる焼成アルミナ(以下これを α 焼成アルミナと称する)に粉碎及び鉛酸洗浄の処理を施すが、先ず粉碎の意義及び方法について説明する。

α 焼成アルミナは1200°C以上、好ましくは1250~1500°Cの高温で焼成されているために、アルミナ単結晶粒子が凝集しており、約30~80ミクロンの寸法の塊状になつてゐる。この状態で鉛酸洗浄処理を行なつてもウラン等の放射性元素は鉛酸液中に十分に溶出しない。そこで粉

(5)

は実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ得られた鉛酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.04及び0.019ppmであつた。

実施例3

0.5N硝酸に代えて0.5Nの塩酸を使用した他の実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉛酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.05及び0.021ppmであつた。

実施例4

0.5N硝酸と0.5N硫酸の等量混酸液を使用した他の実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉛酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.03ppm及び0.018ppmであつた。

実施例5

硝酸の濃度を0.5Nから2Nに変えた他の実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉛酸洗浄アルミナ中のウラン及びト

(1)

酸液中における湿式粉碎である。得られた鉛酸洗浄アルミナ粒子は平均粒子径1.4 μ でウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.04ppm及び0.02ppmであつた。

比較例1

実施例1の方法で得られた α 焼成アルミナ200gを粉碎せずに、0.5N硝酸液200mlに1時間浸せき後ろ過洗浄乾燥したところ、得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.39及び0.030ppmであつた。

比較例2

実施例7の原料アルミナを実施例6と同一の条件で粉碎せずに鉛酸洗浄処理したところ得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.35ppm及び0.020ppmであつた。

特許出願人

昭和軽金属株式会社

特許出願代理人

弁理士 育木 朗
弁理士 西綱 和之
弁理士 村井 卓雄
弁理士 山口 昭之

特開昭56-164013(4)

リウムの含有量はそれぞれ0.13及び0.025ppmであつた。

実施例6

実施例1の場合と同様に電気炉で焼成して得た α 焼成アルミナ200gを、2Lのアルミナポットに直径20mmのアルミナボール1.6kgと共に入れ、90rpmの回転数でアルミナポットを回転しながら8時間乾式粉碎した。

得られた粉碎アルミナ粒子50gを実施例1と同じ硝酸液50mlに1時間浸せき後ろ過し、さらに200mlの水で水洗・乾燥したところ、得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.05及び0.024ppmであつた。

実施例7

市販の焼結電子材料用低ソーダアルミナ(Na₂O 0.06重量%)を原料として、鉛酸洗浄処理を行つた。原料アルミナは平均粒子径2.2 μ の事实上 α アルミナであり、ウラン含有量0.40ppm、トリウム含有量0.024ppmである。

鉛酸洗浄処理条件は実施例1と同様の0.5N硝

(2)

This Page Blank (uspto)